

近藤 (Kondo) 效应介绍

李 正 中

(南京大学物理系)

在稀磁合金中，由于杂质与传导电子的交换作用，使这类系统的低温电子特性表现出一系列的反常。最早观测到的是在电阻随温度变化的曲线上出现极小；其次是磁化率偏离居里定律，有效磁矩随温度降低连续减小，以及比热和热功率在低温下出现宽峰等一系列反常现象。日本物理学家近藤 (J. Kondo) 首先对电阻极小现象作出了正确的理论解释，并提出了深入研究的基本问题，大大活跃了这一研究领域，从此人们将稀磁合金中低温反常现象的研究通称为 Kondo 效应。

一、电阻极小现象

早在 1930 年 Meissner 和 Voight^[1] 就观测到金 (Au) 的电阻温度曲线在 10K 附近出现了一个浅的极小点，即在 10K 以上 Au 的电阻随温度降低正常的减小，但在 10K 以下却反常地随着温度降低而不断增大，由于当时人们无法对此作出解释，就称之为电阻反常现象。多年来电阻反常现象一直是金属研究中的一个疑难问题，直到五十年代当实验证实金属中存在局域磁矩后，才明白这是由于 Au 中含有少量磁性杂质离子，于是对电阻极小现象开始作系统的实验研究^[2]。发现，凡在非磁性的简单金属 (如 Cu, Ag, Au, Mg, Zn 等) 中渗入微量 3d 壳层未填满的磁性杂质 (如 Fe, Mn, V, Mo, Os 等) 后，都可观测到电阻极小现象，它是稀磁合金中的普遍现象。而且只要测得了电阻极小，则必能同时测出金属中有局域杂质磁矩，说明电阻反常是杂质磁矩所造成的。图 1 是电阻极小的示意图。一般材料极值在 10—20K 温区内。若

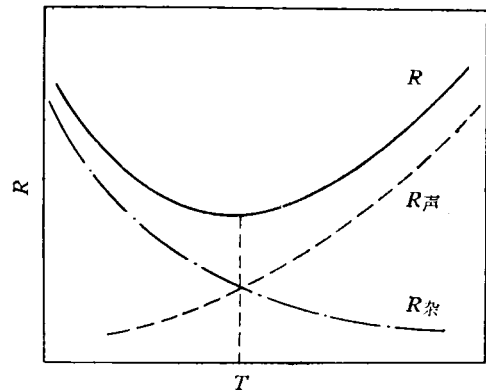


图 1 电阻极小示意图

从电阻曲线中扣除电子被热声子散射的电阻 $R_{声} = AT^5$ 贡献后，得到磁性杂质对电阻的贡献是随温度降低按对数式规律增长^[3]：

$$R_{杂} = a - b \ln T.$$

由于杂质电阻应与电子被杂质散射的有效截面成正比，因此上式说明磁杂质的有效散射应随温度降低而增大。但是，长期以来人们仅仅把磁杂质看作破坏晶格周期性的一个局域势场，当作单电子对于杂质中心的势散射问题处理。这样做，所求得的散射截面和非磁性杂质无原则性差别，只能得到一个和温度无关的杂质电阻项即剩余电阻。1964 年 Kondo^[4] 指出，不能把磁性杂质当作单粒子问题处理，必须考虑当电子被磁杂质散射时，不仅电子的自旋状态发生变化，同时杂质本身的自旋状态也会发生相应的变化，这是一种多粒子效应。Kondo 用多体理论对电子-磁杂质散射问题作微扰计算，很自然地求得了杂质电阻随温度降低的对数式增长规律，从此电阻极小现象有了理论解释，Kondo 效应也由此定名。

二、Kondo 的工作^[4,5]

由于电阻极小现象可以在杂质浓度非常低的情况下被观察到 ($<10^{-4}\%$ 杂质原子), 因此这一反常效应是孤立磁杂质与传导电子间相互作用特征的反映, 而不是磁杂质之间相互作用所造成的. Kondo 采用单个磁性杂质 (d) 与传导电子 (s) 之间的交换作用 (s - d 交换作用) 描述稀磁合金问题, 他假定只有一个位于原点的磁杂质, 具有确定的自旋 S , 并与传导电子的泡里自旋 σ 间存在短程各向异性的交换作用 $-JS \cdot \sigma$, 系统的总哈密顿量为

$$H = H_0 + H_{s-d} = \sum_{k\mu} \epsilon_k C_{k\mu}^+ C_{k\mu} - \left(\frac{J}{N}\right) \sum_{kk'\mu\mu'} S \cdot \sigma_{\mu'\mu} C_{k\mu}^+ C_{k'\mu'}, \quad (1)$$

其中 ϵ_k 为从费密面算起的导带电子能量, C^+ , C 代表导带电子的产生算符和消灭算符, N 为元胞数, 对 k, k' 的求和仅限于单个导带内, $\sigma_{\mu'\mu}$ 为电子的泡里矩阵元, 这就是 s - d 交换模型的哈密顿量. 存在着关系式

$$S \cdot \sigma = S_z \sigma_z + \frac{1}{2} (S_+ \sigma_- + S_- \sigma_+), \quad (2)$$

S_{\pm} 与 σ_{\pm} 分别代表杂质和传导电子的自旋上升及下降算符, 所以(2)式右边第一项为非自旋倒逆 (non spin-flip) 相互作用, 第二项是自旋倒逆 (spin-flip) 部分, 它涉及电子自旋上升(或下降)与杂质自旋下降(或上升)同时发生的散射过程. 因为耦合常数 J 一般比导带电子的费密能 ϵ_f 小得多, 所以 Kondo 最初的计算是用微扰论作出的, 他讨论电子从初态 (k, μ) 散射到终态 (k', μ') 同时杂质自旋从 α 态变为 α' 态的散射几率. 在一级近似下, 跃迁矩阵元为

$$T_{\mu'\alpha', \mu\alpha}^{(1)} = -\frac{J}{N} \sigma_{\mu'\mu} \cdot S_{\alpha'\alpha}. \quad (3)$$

这里涉及电子自旋从 μ 变为 μ' 的四种过程:

$$\begin{aligned} (k\uparrow) &\rightarrow (k\uparrow), & (k\downarrow) &\rightarrow (k\downarrow), \\ (k\uparrow) &\rightarrow (k\downarrow), & (k\downarrow) &\rightarrow (k\uparrow), \end{aligned}$$

相应的 $T^{(1)}$ 分别为

$$\mp \left(\frac{J}{N}\right) S_z, \quad \left(\frac{J}{N}\right) S_{\pm}.$$

因此, 由 $T^{(1)}$ 模的平方求出的一级近似散射几率

$$\begin{aligned} W^{(1)} &\sim J^2 \left\{ S_z^2 + \frac{1}{2} (S_+ S_- + S_- S_+) \right\} \\ &= J^2 S(S+1) \end{aligned}$$

是和温度无关的项, 只能给出剩余电阻

$$R_0 = AJ^2 S(S+1),$$

不能说明电阻极小. 显然, 更重要的过程应当出现在散射振幅(即散射矩阵)的高阶近似中. 对于二级微扰, 其散射都要通过中间状态 (k'', μ'') 进行, 这里就应当区分在 (k'', μ'') 中间态上 (i) 未被电子占居和 (ii) 已被电子占居两种情况. 若以 $(k\downarrow)$ 到 $(k'\downarrow)$ 的自旋倒逆散射过程为例, 则对于情况 (i) 由图形 2(a) 描述, 称为

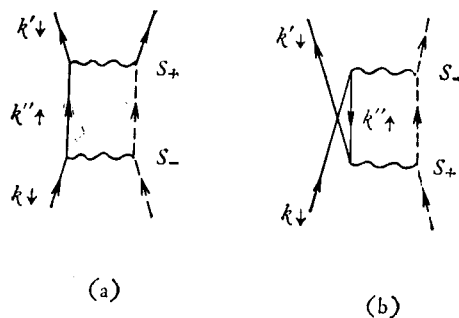


图2 自旋倒逆散射的二级过程
(a) 电子中间态; (b) 空穴中间态

电子中间态过程. 因为, $(k\downarrow)$ 电子先跃迁到 $(k''\uparrow)$ 态, 然后再跃迁到 $(k'\downarrow)$ 状态, 而杂质自旋则经历先下降后上升的变化 $S_- S_+$, 考虑到中间态电子处于热平衡, 因此在 $(k''\uparrow)$ 状态上未被占居几率应等于 $(1 - f_{k''})$, $f_{k''}$ 为费密分布函数. 于是, 求得电子中间态过程的二级散射振幅为

$$\left(\frac{J}{N}\right)^2 \sum_{k''} \frac{S_+ S_-}{\epsilon_k - \epsilon_{k''}} (1 - f_{k''}).$$

对于情况 (ii) 由图形 2(b) 描述, 属于空穴中间态过程. 因为, 要先从 $(k''\uparrow)$ 状态上将电子激发到终态 $(k'\downarrow)$, 在 $(k''\uparrow)$ 态则留下空穴, 然后初态 $(k\downarrow)$ 电子再与中间态 $(k''\uparrow)$ 的空穴复合, 因此电子自旋为先下降后上升, 相应的杂质自旋则应经历先上升后下降的变化 $S_- S_+$, 而且

由于\$(k''\uparrow)\$态在热平衡时被占居几率是\$f_{k''}\$,所以
对于空穴中间态过程的二级散射振幅为

$$\left(\frac{J}{N}\right)^2 \sum_{k''} \frac{S_- S_+}{\epsilon_k - \epsilon_{k''}} f_{k''}.$$

以上是 \$s-d\$ 相互作用中自旋倒逆部分

$$\frac{1}{2} (S_+ S_- + S_- S_+)$$

的贡献. 对于非自旋倒逆相互作用 \$S_z S_z\$ 部分, 只需用 \$S_z\$ 代替 \$S_+\$ 和 \$S_-\$, 因此求得总的二级散射振幅:

$$\begin{aligned} T_{\mu'\alpha', \mu\alpha}^{(2)}(\epsilon) &= \left(\frac{J}{N}\right)^2 \sum_{k''} \left\{ \frac{S_-^2 + S_+ S_-}{\epsilon - \epsilon_{k''}} (1 - f_{k''}) \right. \\ &\quad \left. + \frac{S_-^2 + S_- S_+}{\epsilon - \epsilon_{k''}} f_{k''} \right\} \\ &= \left(\frac{J}{N}\right)^2 \sum_{k''} \left\{ \frac{S_z^2}{\epsilon - \epsilon_{k''}} \right. \\ &\quad \left. + [S_+, S_-] \frac{f_{k''}}{\epsilon - \epsilon_{k''}} \right\}, \quad (4) \end{aligned}$$

(4)式后一等式右边第一项为非自旋倒逆过程的二级贡献, 它仍是与温度无关的, 第二项代表自旋倒逆过程的贡献, 由于杂质自旋算符的量子特征

$$[S_+, S_-] = S_+ S_- - S_- S_+ = 2S_z \neq 0, \quad (5)$$

彼此不相抵消, 就得到含有温度因子

$$f_{k''} = \left[\exp\left(\frac{\epsilon_{k''}}{k_B T}\right) + 1 \right]^{-1} \quad (6)$$

的散射振幅项. 由于电阻反常是稀磁合金中的普遍现象, 所以具体的能带结构影响不大, 可用简化态密度:

$$\rho(E) = \begin{cases} \rho_F & (\text{当 } |\epsilon| < D \text{ 时}), \\ 0 & (\text{当 } |\epsilon| > D \text{ 时}), \end{cases}$$

计算出下列求和为

$$\begin{aligned} \left(\frac{J}{N}\right) \sum_{k''} \frac{f_{k''}}{\epsilon - \epsilon_{k''}} &\simeq J \rho_F \ln \frac{\sqrt{\epsilon^2 + (k_B T)^2}}{\epsilon_F} \\ &= \begin{cases} J \rho_F \ln\left(\frac{k_B T}{D}\right) & (\text{当 } \epsilon = 0 \text{ 时}), \\ J \rho_F \ln\left(\frac{|\epsilon|}{D}\right) & (\text{当 } T = 0 \text{ 时}), \end{cases} \quad (7) \end{aligned}$$

其中 \$\rho_F\$ 为费密面上态密度, \$D\$ 为导带半宽度. 对于能带半填满的金属, \$D\$ 近似等于费密能

\$\epsilon_F\$. 求和式(7)表现出对数式的能量及温度特征, 这正是所希望的, 因为总的杂质电阻应该正比于费密面上 (\$\epsilon = 0\$ 处)电子被杂质散射的几率, 即正比于总散射振幅的模平方

$$|T^{(1)} + T^{(2)}|^2,$$

其中交叉项提供正比于

$$J^3 \rho_F \ln\left(\frac{k_B T}{D}\right)$$

的因子, 所以一般说是在耦合常数 \$J\$ 的三次方项会出现 \$\ln T\$ 型式的温度因子, 这样算得的杂质电阻为

$$R_* = R_0 \left\{ 1 + 4J \rho_F \ln\left(\frac{k_B T}{D}\right) + \dots \right\}. \quad (8)$$

(8)式对于铁磁型 \$s-d\$ 耦合 (\$J > 0\$) 只给出随温度降低而减小的杂质电阻与热声子电阻的温度变化趋势一致, 因此 \$J > 0\$ 情况不导致电阻极小. 但是对于反铁磁型 \$s-d\$ 耦合 \$J < 0\$, (8)式给出 \$a - b \ln T\$ 项是随温度降低对数式增长的杂质电阻, 它与热声子电阻 \$AT^2\$ 组合正好能说明电阻极小, 对于多数稀磁合金都属于 \$J < 0\$ 材料, 这些都是 Kondo 计算的成功之处.

三、Kondo 问题

Kondo 工作的意义不仅在于他对电阻的低温反常作出了正确的回答, 更重要的还在于由此而提出的问题. 分析公式(8)可知, Kondo 的低阶微扰计算只有当对数修正项

$$|J \rho_F \ln(k_B T/D)| \ll 1$$

时才成立, 此时高阶微扰修正可以忽略. 但是, 随着温度降低一级对数修正项将显著增大, 并在 \$T \to 0K\$ 时发散, 这一对数式发散的出现, 说明低温时愈是高阶的对数修正项, 贡献愈大, 必须全部计入. 因此 Kondo 的微扰计算说明, 尽管磁杂质问题中无量纲耦合常数 \$\gamma\$ 满足

$$|\gamma| = |J \rho_F| \ll 1$$

(此即 \$|J| \ll \epsilon_F\$, 因为传导电子在费密面上态密度 \$\rho_F = 3/2 \epsilon_F\$), 但是在低温下所求得电阻的一级修正项 \$|J \rho_F \ln(k_B T/D)|\$ 已不再是小量, 故算至有限阶的微扰计算方法将在 \$T \to 0K\$

时失效。针对这一问题，阿布里科索夫^[6]，Kondo^[7] 提出了改进的计算，保留按 γ 展开的微扰级数中与一级有相同对数形式的项如

$$\gamma^n \ln^n(k_B T/D),$$

并把它们求和到 $n = \infty$ 阶，恰好这些项构成一个几何级数，从而算得电阻及费密面上电子散射振幅分别为

$$\begin{aligned} R_{**} &= R_0 [1 + 4J\rho_F \ln(k_B T/D) \\ &\quad + 12(J\rho_F)^2 \ln^2(k_B T/D) + \dots] \\ &= R_0 / [1 - 2J\rho_F \ln(k_B T/D)]^2, \quad (9a) \end{aligned}$$

$$T(\epsilon = 0) = \left(\frac{J}{N}\right) / \left[1 - 2J\rho_F \ln\left(\frac{k_B T}{D}\right)\right] \quad (9b)$$

称为最发散的对数项求和方法 (LLO)，这一结果有重要意义。首先，它消除了 $T \rightarrow 0K$ 时的发散。其次，对于和电阻反常直接有关的 $J < 0$ (反铁磁型 $s-d$ 耦合) 情况，存在着一个特征温度，即

$$T_K = k_B^{-1} D \exp(-1/2|J|\rho_F). \quad (10)$$

当 T 趋向于 T_K 时，(9)式分母趋于零。换句话说，费密面上电子的散射振幅在 $T = T_K$ 时发散， T_K 称为 Kondo 温度。当 $|\gamma| \ll 1$ 时， $k_B T_K \ll D$ 。对多数情况， T_K 在 10K 以下，比电阻极小出现的温度略低一些。在公式(10)中 T_K 与耦合常数 J 有非解析的函数关系，和超导转变温度 T_c 与电子-声子耦合常数间的关系完全相似。在超导理论中类似的发散出现，就意味着超导相变，于是人们很自然会联想到在 T_K 处散射振幅的发散是否也预示当温度低于 T_K 时，单个磁性杂质与传导电子间形成了某种新的组合状态？在 $T = T_K$ 处会不会出现相的转变？于是实验工作者面临着进一步研究稀磁合金在 $T \leq T_K$ 时反常现象的细致特征，从而判断发生了何种变化。对于理论工作者则提出了必须发展非微扰近似方法来处理磁杂质问题的任务，因为改进的杂质电阻公式(9)仍然只适用于比 T_K 高的温区，当 $T \leq T_K$ 时必须计入 LLO 方法中略去的项(这些项本身也是对数发散的，但与同阶微扰相比属于次发散项，一般在 LLO 方法中都被略去)。以上就是 Kondo 工作所提

出的问题。因此，人们常说 Kondo 问题的提出才真正揭开了研究单个磁性杂质与传导电子相互作用问题的序幕。为了有助于理解，我们拟先介绍实验情况，再谈理论的进展，实际上是理论在先并推动了实验研究。

四、Kondo 单态

Kondo 问题激起了实验工作者对 $T \leq T_K$ 温区内稀磁合金特性的进一步研究，发现除电阻极小现象外，还有磁化率、比热等一系列低温反常现象，这些实验研究揭示了 Kondo 效应的实质，分别介绍如下：

1. 磁化率反常

磁化率反常是指杂质磁化率在温度降低时与居里 (Curie) 定律有偏离，其表示式仍可归结为居里定律的形式：

$$\chi_{**} = \mu_{\text{eff}}^2(T) / 3k_B T. \quad (11)$$

但是 μ_{eff} 是温度的函数，称为杂质的有效磁矩，它仅在高温时与自由杂质的确定磁矩

$$\mu_{\text{at}} = \mu_B \sqrt{S(S+1)}$$

相等才对应于确定的自旋 S ，随着温度降低 $\mu_{\text{eff}}(T)$ 将连续减小并在 $T \rightarrow 0K$ 时， $\mu_{\text{eff}} \rightarrow 0$ ，最后有效磁矩消失。图 3 是 Van-Dam 等^[8] 对 AuV 合金磁化率测量所得出 $\mu_{\text{eff}}(T)$ 的曲线，这个结果和 Narath^[9] 测量杂质 Knight 移动与温度关系所求得的关于局域自旋磁矩的结果是完全一致的。由于磁化率是测定磁化强度的 z 分量，因此实验结果表明在 $T = 0K$ 时

$$\langle S^z \rangle = 0.$$

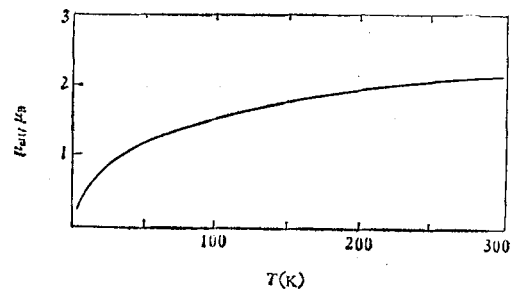


图 3 有效杂质磁矩的温度曲线

磁化率反常特征实际上是杂质有效磁矩随温度降低逐渐减小,最后消失过程在宏观测量上的反映,这是杂质从高温具有确定磁矩(等于自由杂质的磁矩)状态连续变化为零温度时无磁矩的状态.由于在 $s-d$ 模型中是假定杂质具有确定的自旋 S ,所以 $T = 0\text{K}$ 时所形成的非磁性的杂质态应当解释为反铁磁型 $s-d$ 耦合导致和磁杂质自旋取向相反的传导电子包围杂质,从而对杂质磁矩起屏蔽抵消作用,这种抵消倾向随温度降低、热涨落减小而增大,最后在 $T \rightarrow 0$ 时形成一个由杂质和聚集在其周围的方向自旋的传导电子的组合状态,这就是 $s-d$ 模型中的非磁性杂质态,对应于 $\mu_{\text{eff}}(0) = 0$. 低温比热的测量更进一步证实了这种观点.

2. 比热反常

众所周知纯金属的低温比热主要由电子比热的线性温度律 ($\gamma_c T$) 描述. 含有一般杂质的金属比热也不表现出对于线性温度律的明显偏离,因为这些杂质可以当作是无内结构的外来原子. 但是,当金属中含有微量磁性杂质时比热将与线性温度规律有严重的偏离,表现为附加在 $\gamma_c T$ 上的一个宽峰曲线,其峰值在低温区比 Kondo 温度 T_K 低. 图 4 是对 CuCr 合金的测量曲线^[10]. 根据热力学,在杂质比热曲线 ($C_{\text{杂}} - T$) 下的面积应等于磁杂质在高温和低温时的熵值差:

$$\Delta S = \int_0^{\infty} \frac{C_{\text{杂}}(T)}{T} dT = S(\infty) - S(0) = k_B \ln(2S + 1). \quad (12)$$

(11)式中右边最后一个等式是由实验结果算得

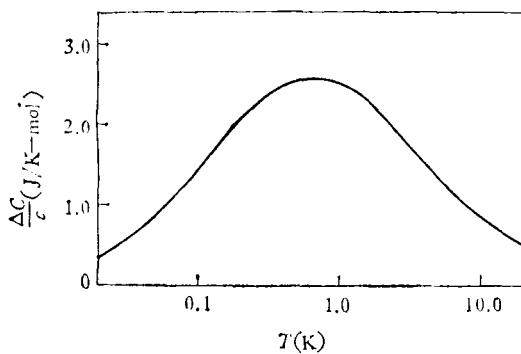


图 4 CuCr 合金杂质比热的 $\ln T$ 曲线

的熵差值,这里 $S = 3/2$ 正好是 Cr 在铜中的高温自旋值,所以实验曲线下的面积仅仅等于磁杂质的高温熵值 $k_B \ln(2S + 1)$,它说明 $T \rightarrow 0$ 时磁杂质的熵趋于零,这只能是 $T = 0\text{K}$ 时杂质自旋消失. 因为只有这样才能得到零温磁杂质熵 $S(0) = k_B \ln 1 = 0$ 的结果. 用 $s-d$ 模型则解释为零温时(杂质+传导电子)系统的总自旋为零,这一总自旋等于零的单重态和磁化率实验所证实的零温下的非磁杂质态是一回事,代表单个磁杂质与传导电子相互作用系统的基态,通常称为 Kondo 单态,因为它非简并的. 事实上 Mattis^[11] 早就从理论分析指出系统的基态必然是非磁性的单态,因为在无外场时基态应当是旋转不变的,显然只有非磁性的(杂质+传导电子)组合状态才能满足旋转不变条件. Yosida^[12] 则利用类似于 BCS 超导理论处理库柏对的方法讨论基态波函数,求得磁杂质与整个传导电子系统之间通过反铁磁 $s-d$ 耦合 ($J < 0$) 形成的总自旋为零的单重束缚态,这种单态不是一个杂质束缚一个自旋取向与之相反的电子,而是所有电子都参加的,但其中只有相当于一个电子自旋的极化(磁化)被杂质所束缚,因此它具有集体的属性,在这个意义上人们又把 Kondo 单态称为“多粒子的单重束缚态”.

3. $T \ll T_K$ 时的简单平方律

既然 $T = 0\text{K}$ 时系统的基态是非磁的 Kondo 单态,与高温时的磁性杂质态迥然不同,那么 $T \rightarrow 0$ 时系统的低温特性也应有自己的特征,通过对 $R_{\text{杂}}, \chi_{\text{杂}}, C_{\text{杂}}$ 的精确实验测量^[13] 发现它们在 $T \ll T_K$ 时都与温度有简单平方的关系:

$$\left. \begin{aligned} R_{\text{杂}}(T) &= R_{\text{杂}}(0)[1 - AT^2], \\ \chi_{\text{杂}}(T) &= \chi_{\text{杂}}(0)[1 - BT^2], \\ (\chi_{\text{杂}}/\chi_P)/(C_{\text{杂}}/C_V^0) &= 2. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

如图(5,6)所示. 可以看出,在 $T \ll T_K$ 时杂质电阻和磁化率的温度曲线都变得平坦化了,这是由于杂质有效磁矩趋于消失的特征在宏观测量上的反映. 就杂质电阻而言,在 $T \rightarrow 0\text{K}$ 时 $R_{\text{杂}}$ 趋于饱和,正是由于杂质和周围电子实际上已组成非磁性的 Kondo 单态,从而可以看作是一个“非磁性的外来原子”,它只能提供

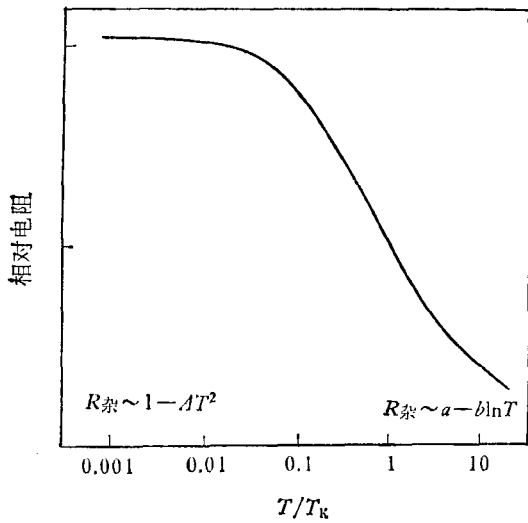


图5 低温杂质电阻的温度曲线

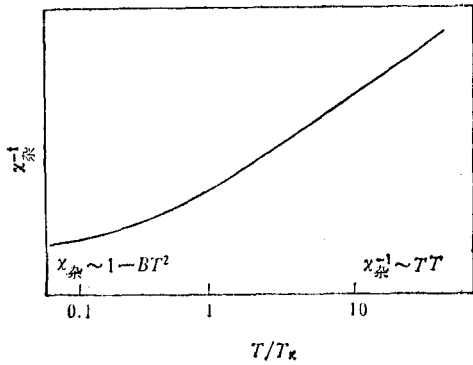


图6 杂质磁化率的温度曲线

出与温度几乎无关的剩余电阻，效果与非磁性杂质并无太大差异。

综上所述，进一步的实验告诉我们 Kondo 效应本质上是金属中单个磁杂质从磁性状态向非磁性状态的一种连续过渡，在 $T = 0K$ 时系统的基态是总自旋等于零的单重态。这一过渡是逐步发生的，它并不表现为在某一特定温度发生相变和存在明显的磁性与非磁性杂质态之间的相界。下面介绍的理论实际上也都证实了单杂质与传导电子 $s-d$ 相互作用系统在全温区没有相变发生，是与实验结果一致的。

五、进一步的理论

正如前节中所指出，用最发散对数项的选

择求和方法(LLO)得出的散射振幅在 $T = T_K$ 处有发散，说明这类基于微扰论的方法在 $T \leq T_K$ 时不适用，因此随后的理论工作致力于寻找处理 Kondo 问题的非微扰途径。

在理论方面，有代表性的工作是 Suhl 的色散关系理论^[14]，Nagaoka-Hamann 的格林函数运动方程法^[15]和 Brenig, Mattuck 等的图形求和法^[16]。这些方法实际上都采用了 LLO 方法中所用的单粒子（电子或空穴）中间态的近似，但是却通过对中间态粒子自能的重正化修正部分地计入了“次发散项”的贡献，包括了对散射振幅的虚部贡献，求得了在全温区无发散的散射振幅，消除了 LLO 方法在 $T = T_K$ 处的发散困难，证实了 T_K 处系统并无相变发生的基本事实。并进一步得到在 T_K 温度费密面上电子与杂质之间发生了共振散射的重要结论，被称之为阿布里科索夫-苏尔共振。这类共振的特点为 T_K 附近费密面上自旋倒逆 (Spin-flip) 散射振幅显著增大(但不是无穷大，因为已计入了共振线宽，它来自散射振幅中虚部对阻尼项贡献)。实验上在 T_K 附近所测得的电阻、磁化率、比热等一系列反常特性均与此共振有关。理论计算的 $R_{杂}$ 和 $\mu_{eff}^2(T)$ 等物理量由下列简单公式表示：

$$R_{杂}(T) = R_{杂}(0) \left\{ 1 - \frac{\ln\left(\frac{T}{T_K}\right)}{\sqrt{\ln^2\left(\frac{T}{T_K}\right) + S(S+1)\pi^2}} \right\}, \quad (14a)$$

$$\mu_{eff}^2(T) = g^2 \mu_B^2 S(S+1) \left\{ 1 - \frac{S + \frac{1}{2}}{S(S+1)} + \frac{1}{\ln\left(\frac{T}{T_K}\right)} + \dots \right\} \quad \left(\text{当 } \ln\left(\frac{T}{T_K}\right) \gg 1 \text{ 时} \right). \quad (14b)$$

上式成功地说明了当温度降低时杂质电阻的对数式增长、有效磁矩因传导电子的屏蔽作用增

大而逐步减小和比热会出现附加宽峰等低温反常现象。但是,理论只给出对数式的温度依赖关系,它还不能用于解释更低温度下 ($T \ll T_K$ 时) 实验精确测定出的 $R_{杂}$, $\chi_{杂}$, $C_{杂}$ 的简单平方温度规律,也得不到基态是非磁性的 Kondo 单重态结论,仍只能说上述理论是适用于 $T > T_K$ 范围的理论。

从 $s-d$ 相互作用的微观机制分析, Kondo 问题的复杂性来源于杂质原子本身具有内自由度(因为自旋为 S 的杂质有 $2S + 1$ 个不同的自旋取向),当第一个电子通过 $s-d$ 交换作用被散射后,杂质的自旋取向要发生变化,这种自旋状态的改变又将直接影响第二个电子在此杂质上的散射,因此相继在杂质上被散射的电子之间存在着通过杂质的间接相互作用,这是一种关联效应。随着温度降低,热涨落减小,关联将越来越强,以至在很低温度($T \ll T_K$)时往往不能用一个简单的弛豫过程来描述。这时任何一个电子的散射都将和系统中所有其它 ($N - 1$) 个电子的运动状态牵连在一起。用场论的术语讲是一个多粒子(电子、空穴)中间态的过程,因此上述单粒子中间态过程理论显然是不够的。因为,这里涉及到必须同时考虑所有粒子相互作用的一个真正的多体问题。 $T = 0K$ 时所形成的非磁性的杂质态(Kondo 单态)正是低温多体强关联效应所产生的,对于 $T \ll T_K$ 必须重建更准确的理论。

为了说明 $T \ll T_K$ 时的简单平方律, Nozieres^[17] 应用朗道费密液体理论作唯象解释。因为,根据费密液体理论系统的低温特性一般都由温度的简单幂次展开表示,对于磁杂质与电子的 $s-d$ 交换散射问题也不应例外。Nozieres 理论的要点为考虑到粒子间存在着以杂质为媒介的间接相互作用。任一个粒子的散射状态不仅决定于本身的能级,还与系统中所有其他粒子的状态分布函数有关,其任何变化都将对被散射粒子发生影响。倘若系统的温度很低,则其他粒子状态分布的平均变化只是绝对温度 T 的线性函数,所引起散射振幅的变化也只与 T 的一次方成正比。这样散射几率即电阻率的变化

必然是 T^2 规律,由此说明了 $\Delta R_{杂} - T^2$, 在理论上可以推导出实验确定的简单平方律公式(13),这一唯象的理论现已有微观的证明^[18], 理论的缺点是只适用于 $T \ll T_K$ 区。

以上理论告诉我们,在高温 $T > T_K$ 时可以略去电子间通过杂质的关联效应,于是杂质可看作一个自由磁矩,在此基础上才可以应用单粒子中间态理论处理电子与杂质自旋散射的动力学效应,从而得到 $R_{杂}$, $\chi_{杂}$, $C_{杂}$ 按 $\ln(T/T_K)$ 规律变化。但是当温度降低,热涨落效应减小后,电子间通过磁性杂质的关联效应上成为主要作用,以致根本改变杂质的状态,这时必须抛弃单粒子中间态理论,代以反映强关联区($T \ll T_K$ 时)主要特征的费密液体理论,从而得出 $R_{杂}$, $\chi_{杂}$ 等物理量的平方温度规律。显而易见 Kondo 温度 T_K 是标志单杂质 $s-d$ 相互作用系统从弱关联区($T \gg T_K$)对数式温度律向强关联区($T \ll T_K$)平方温度律逐步过渡的特性温度。它与费密温度 T_F 有相似的意义,因为 T_F 是划分从费密分布向玻耳兹曼分布律过渡的特性温度。

物理学家们为了寻找适用于 $T > T_K$ 与 $T < T_K$ 的统一理论,花费了近十年的时间。但是,一切从高温出发的解析理论都在 T_K 以下失效,因为在强关联区涉及到一个真正的多体问题,人们既不可能对全部 $s-d$ 相互作用图形求和,又不明确强关联区到底那些图形起主要作用。这一困难直到 K. G. Wilson^[19] 的文章发表后才得到解决。他与众不同地抛弃了微扰图形计算方法,利用重正化群变换减少系统的自由度数,再运用计算机作哈密顿量的对角化,从而求得了单杂质与传导电子 $s-d$ 相互作用系统的严格解。Wilson 不仅证明了 $T=0K$ 时系统的基态是 Kondo 单态,而且当理论推广于 $T \approx 0K$ 情况所计算的磁化率曲线在全温区与实验一致,即 $T \gg T_K$ 时的对数律和 $T \ll T_K$ 时的平方律都统一在 Wilson 的理论中了,从而使 Kondo 问题在理论上得到较圆满的解决。另外,近年来在严格求解各类一维统计力学模型时,已证实 Bethe 方案是行之有效的,把它应用于单杂

质 Kondo 问题也同样取得了成功。Wiegmann 等^[20]指出,若假定传导电子与磁杂质之间只有 S 波相互作用,并且耦合常数 $J \ll 1$,所涉及温度和磁场都比费密能 ϵ_F 小很多,可以只考虑费密面附近电子能谱的线性部分 $\epsilon_k = \epsilon_F + v_F k$,则可简化为 N 个传导电子与磁杂质相互作用的一维问题,从而应用 Bethe 方案将 $s-d$ 相互作用哈密顿严格对角化。所求得的磁化率公式在 $T \gg T_K$ 和 $T \ll T_K$ 时均与实验相符。这些都应当认为是统计力学的发展在应用于固体物理学问题上的新成就。

六、展 望

尽管 Kondo 效应只是从一个具体的电阻极小现象的研究中提出的,由于涉及到金属中磁杂质状态及其变化规律等基本问题,从而引起了实验与理论工作者的普遍重视。目前单杂质的 Kondo 问题已基本解决,在研究 Kondo 问题时所提出的模型、概念和所发展的方法现已推广应用于化学吸附、表面物理、一维金属等领域,并都见成效。磁性杂质对超导体性能的影响也重新受到重视,提出了超导 Kondo 效应的研究等问题^[21]。杂质间相互作用对 Kondo 效应的影响特别是磁性杂质离子浓度较高的情况涉及非晶态大浓度 Kondo 效应研究,当磁性杂质离子排成点阵时的周期性 $s-d$ 模型研究,则与稀土族的有序金属间化合物(如 $CeAl_2$)中

长程磁序与 Kondo 效应是否能共存等重要课题有关^[22],预计这些方面将有所发展。

参 考 文 献

- [1] W. Meissner and G. Voight, *Ann. Phys.*, **7**(1930), 761, 892.
- [2] G. J. Van der Berg, *Prog. Low Temp. Phys.*, **4**(1964), 194.
- [3] N. E. Alekseevskii and Yu. P. Gaidukow, *Soviet Physics*, **4**(1957), 807.
- [4] J. Kondo, *Prog. Theor. Phys.*, **32**(1964), 37; *Solid State Physics*, **23**(1969), 183.
- [5] K. Fischer, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **46**(1971), 11.
- [6] A. A. Abrikosov, *Physics*, **2**(1965), 5.
- [7] J. Kondo, *Prog. Theor. Phys.*, **34**(1965), 204.
- [8] J. E. Van Dam et al. *Physica*, **62**(1972), 389.
- [9] A. Narath, *Solid state Commun.*, **106**(1972), 521.
- [10] B. B. Triplett and N. E. Phillips, *Phys. Rev. Lett.*, **27**(1971), 1001.
- [11] D. Mattis, *Phys. Rev. Lett.*, **19**(1967), 1478.
- [12] K. Yasida and A. Yoshimori, *Magnetism*, **V**(1973), 253.
- [13] A. D. Caplin and C. Rizzuto, *Phys. Rev. Lett.*, **21**(1968), 746.
- [14] H. Sukl, *Physics*, **2**(1965), 39.
- [15] Y. Nagaoka, *Phys. Rev. A*, **138**(1965), 1112; D. R. Hamann, *Phys. Rev.*, **158**(1967), 570.
- [16] C. Y. Cheung and R. D. Mattuck, *Phys. Rev. B*, **2**(1970), 2735.
- [17] P. Nozieres, *J. Low. Temp. Phys.*, **17**(1974), 31.
- [18] K. Yamada, *Prog. Theor. Phys.*, **54**(1975), 970, 316.
- [19] K. G. Wilson, *Rev. Mod. Phys.*, **47**(1975), 773.
- [20] P. B. Wiegmann, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **31**(1980), 392; *Phys. Lett.*, **81A**(1981), 175, 179; N. Andrei, *Phys. Rev. Lett.*, **45**(1979), 379.
- [21] G. Griiner and A. Zawadovski, *Rep. Prog. Phys.*, **37**(1974), 1497.
- [22] B. Barbara et al., *J. Appl. Phys.*, **50**(1979), 2300.

生 物 物 理 学 浅 说

林 克 椿

(北京医学院生物物理教研室)

生物物理学是在本世纪物理学取得巨大成就的基础上和生命科学相互结合的产物,是介乎物理学与生命科学之间的一门新兴的边缘学科。由于它是新兴的学科,目前还处于形成阶

段,因此关于它的定义、范围、研究内容和理论体系都还不够明确和成熟;由于它是一门边缘学科,因此它和其它学科领域的界限常常不能截然划清,不同专业的学者们看法也常有不同。